



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10255669 A**(43) Date of publication of application: **25 . 09 . 98**

(51) Int. Cl.

H01J 11/02**C03C 3/085****C03C 19/00****G09F 9/30**(21) Application number: **09082007**(22) Date of filing: **14 . 03 . 97**(71) Applicant: **NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD**(72) Inventor: **KOMORI HIROSHI
MIWA SHINKICHI**(54) **GLASS SUBSTRATE FOR FLAT PANEL DISPLAY
AND PLASMA DISPLAY DEVICE USING IT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass substrate suppressing coloring by silver even when a silver electrode is formed on the surface by polishing the face molded into a plate shape by the float method and formed with a metal electrode, and removing a reducing heterogeneous layer formed on the surface.

SOLUTION: A surface layer having an average thickness of 1-1000 μ m is preferably machined and removed by

polishing. The composition is preferably set to SiO₂: 50-65wt.%, Al₂O₃: 1-15wt.%, RO: 10-27wt.%, ZrO₂: 1-9wt.%, Na₂O: 2-12wt.%, K₂O: 2-13wt.%, and TiO₂: 0-5wt.%. When a metal electrode is formed on the surface and a metal component is diffused on the glass surface by heat treatment in the post-process, no reduction occurs, and coloring can be prevented. Silver which is easily reduced and made colloidal can be used for the constituting material of the metal electrode, and the electrode can be formed by inexpensive screen printing.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255669

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月25日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

H 0 1 J 11/02

C 0 3 C 3/085

19/00

G 0 9 F 9/30

3 1 0

F I

H 0 1 J 11/02

C 0 3 C 3/085

19/00

G 0 9 F 9/30

B

Z

3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-82007

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月14日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 小森 宏師

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 三和 晋吉

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 フラットパネルディスプレイ用ガラス基板及びそれを用いたプラズマディスプレイ装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、フロート法で成形され、その表面に銀電極が形成されても、銀による発色が抑制されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板と、それを前面ガラス基板として用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フロート法によって板状に成形され、金属電極が形成される面が研磨されることによって、その表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フロート法によって板状に成形され、金属電極が形成される面が研磨されることによって、その表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とするフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項2】 金属電極が形成される面の反対面が未研磨であることを特徴とする請求項1記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項3】 金属電極が、銀電極であることを特徴とする請求項1、2記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項4】 研磨によって、平均厚さで1～1000μmの表面層が加工除去されてなることを特徴とする請求項1、2、3記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項5】 プラズマディスプレイに用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項6】 重量百分率で、SiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 1～15%、RO 10～27%、ZrO₂ 1～9%、Na₂O 2～12%、K₂O 2～13%、TiO₂ 0～5%の組成を有する請求項5記載のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板。

【請求項7】 一定の間隔を保持して対向する前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に、金属電極、誘電体層、隔壁、蛍光体が形成されてなるプラズマディスプレイ装置において、前面ガラス基板が、フロート法で成形されてなり、その内表面が研磨されることによって、内表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項8】 前面ガラス基板の外表面が未研磨であることを特徴とする請求項6記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項9】 金属電極が、銀電極であることを特徴とする請求項6、7記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項10】 前面ガラス基板が、研磨によって平均厚さで1～1000μmの表面層が加工除去されてなることを特徴とする請求項6、7、8記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項11】 前面ガラス基板が、重量百分率で、SiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 1～15%、RO 10～27%、ZrO₂ 1～9%、Na₂O 2～12%、K₂O 2～13%、TiO₂ 0～5%の組成を有することを特徴とする請求項6、7、8、9記載のプラズマディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フロート法で成形されたフラットパネルディスプレイ用ガラス基板及びそれを

前面ガラス基板として用いたプラズマディスプレイ装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来よりガラス基板の成形法としては、フロート法、ロールアウト法、フュージョン法等が知られている。

【0003】 フロート法は、熔融金属錫の上に熔融ガラスを浮かべて板状に成形する方法であり、大面積のガラス基板を安定して、しかも安価に大量生産できるため窓ガラスを始めとして広く用いられている。

【0004】 またプラズマディスプレイ装置に用いられるガラス基板は、例えば40インチのように大面積であるため、フロート法による製造が最も適していると考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 プラズマディスプレイ装置を製造する場合、まず前面ガラス基板と背面ガラス基板を準備し、これらのガラス基板上に金属ペーストや絶縁ペーストを塗布・焼成することによって、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、ITO膜、ネサ膜等の電極、誘電体層、隔壁、蛍光体を形成する。次いで前面ガラス基板と背面ガラス基板を低融点封着ガラスでシールし、内部にキセノンと主放電ガスのネオンとの混合ガスを封入し気密封止する方法が採られる。

【0006】 一般に金属電極の材料としては、クロム、アルミニウム、ニッケルが用いられるが、これらの金属膜を形成するには、蒸着やスパッタのような高価な成膜法が必要となるため、安価なスクリーン印刷で成膜できる銀電極を用いることが試みられている。

【0007】 しかしながらフロート法によって成形されたガラス基板上に、銀(Ag)電極を形成すると、銀がガラス基板表面で反応し、発色を引き起こすという問題がある。しかもこの発色は、電極部のみならず、その周辺部にも現れやすく、このような銀電極やその周辺基板の発色が前面ガラス基板に現れると、表示性能(透明性、色バランス)が損なわれる。

【0008】 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、フロート法で成形され、その表面に銀電極が形成されても、銀による発色が抑制されるフラットパネルディスプレイ用ガラス基板と、それを前面ガラス基板として用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成すべく、種々の実験を繰り返した結果、フロート法で成形されたガラス基板の表面に銀電極を形成すると発色するのは、ガラス基板の表面に形成された還元性の異質層に起因するものであることを見いだした。

【0010】 つまりガラス基板をフロート法で成形する

場合、成板工程においてガラス上面が還元雰囲気下に曝され、またガラス下面が金属錫浴と接触するため、ガラス基板の両面には、還元性の異質層が形成される。この異質層の厚みは、ガラス組成や成形条件によって、およそ0.1～1000 μ mの範囲で変動する。

【0011】そしてこのような表面異質層が形成されたガラス基板上に銀ペーストが塗布され、熱処理を受けると、銀成分がガラス表面層に拡散し、還元されて金属コロイド化するため発色を引き起こすことになるという知見に基づき、本発明を提案するに至った。

【0012】すなわち本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フロート法によって板状に形成され、金属電極が形成される面が研磨されることによって、その表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とする。

【0013】また本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、金属電極が形成される面の反対面が未研磨であることを特徴とし、さらに金属電極が、銀電極であることを特徴とし、また研磨によって平均厚さで1～1000 μ mの表面層が加工除去されてなることを特徴とする。

【0014】さらに本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、プラズマディスプレイに用いられることを特徴とし、また重量百分率で、SiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 1～15%、RO 10～27%、ZrO₂ 1～9%、Na₂O 2～12%、K₂O 2～13%、TiO₂ 0～5%の組成を有することを特徴とする。

【0015】次に本発明のプラズマディスプレイ装置は、一定の間隔を保持して対向する前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に、金属電極、誘電体層、隔壁、蛍光体が形成されてなるプラズマディスプレイ装置において、前面ガラス基板が、フロート法で成形されてなり、その内表面が研磨されることによって、内表面に形成された還元性の異質層が除去されてなることを特徴とする。

【0016】また本発明のプラズマディスプレイ装置は、前面ガラス基板の外表面が未研磨であることを特徴とし、さらに金属電極が銀電極であることを特徴とし、また前面ガラス基板が、研磨によって平均厚さ1～1000 μ mの表面層が加工除去されてなることを特徴とする。

【0017】さらに本発明のプラズマディスプレイ装置は、前面ガラスが、重量百分率で、SiO₂ 50～65%、Al₂O₃ 1～15%、RO 10～27%、ZrO₂ 1～9%、Na₂O 2～12%、K₂O 2～13%、TiO₂ 0～5%の組成を有することを特徴とする。

【0018】

【作用】本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス

基板は、フロート法で成形されながらも、金属電極が形成される面が研磨されることによって、その表面に形成される還元性の異質層が除去されている。そのため後工程でその面に金属電極が形成され、熱処理によって金属成分がガラス表面に拡散しても、還元されることがなく、発色を防止することができる。従って金属電極の構成材料として、還元されコロイド化しやすい銀を使用することができ、安価なスクリーン印刷で電極を形成することが可能となる。

【0019】また本発明においては、研磨減量が少なすぎると、ガラス基板の表面に形成された還元性の異質層を十分に除去できず、逆に研磨減量が多すぎると、研磨コストが極端に上昇するため好ましくない。また極端に小さい厚みで研磨するのは技術的に困難であり、却ってコスト高となる。従って研磨減量は、平均厚さで1～1000 μ m、好ましくは10～100 μ mの範囲で、還元性の異質層の厚みに応じて調整される。

【0020】因みに従来より成形後のガラス基板表面の平面度を向上する目的で表面研磨することは広く行われているが、フロート成形法によって成形されたガラス基板の場合、比較的良好な平面度を有しているため、通常は研磨されない。また仮に研磨されても数 μ m～十数 μ m程度であり、上記したような還元性の異質層の厚みが大きい場合には、異質層が残存することがある。

【0021】さらに本発明においては、研磨コストを配慮して、金属電極が形成される面の反対面は、未研磨のまま保持することが好ましい。

【0022】本発明のガラス基板の組成範囲を上記のように限定した理由は、次のとおりである。

【0023】SiO₂は、ガラスのネットワークフォーマーであり、その含有量は50～65%が好ましい。50%より少ないと、ガラスの歪点が低下し、ガラス基板を熱処理する際の熱収縮が大きくなり、パターンの位置ずれが発生するため好ましくない。一方、65%より多いと、熱膨張係数が小さくなり、絶縁ペーストやシーリングフリットのそれと整合しなくなるため反りが発生しやすくなる。

【0024】Al₂O₃は、ガラスの歪点を高める成分であり、その含有量は1～15%が好ましい。1%より少ないと、上記効果が得られず、一方、15%より多いと、熱膨張係数が小さくなりすぎる。

【0025】RO (MgO、CaO、SrO、BaO)は、ガラスを熔融しやすくすると共に熱膨張係数を調整する作用を有し、その含有量は10～27%である。10%より少ないと、歪点が低くなりすぎ、一方、27%より多いと、ガラスが失透しやすく、成形が困難となる。

【0026】ZrO₂は、ガラスの化学的耐久性を向上させる成分であり、その含有量は1～9%である。1%より少ないと、上記の効果が得られず、一方、9%より

多いと、熱膨張係数が小さくなりすぎると共に、ガラスの溶融時に失透物が生成しやすく成形が困難となる。

【0027】 Na_2O は、熱膨張係数を調整するための成分であり、その含有量は2～12%である。2%より少ないと、熱膨張係数が小さくなりすぎ、一方、12%より多いと、歪点が低くなりすぎため好ましくない。

【0028】 K_2O も、熱膨張係数を調整するための成分であり、その含有量は2～13%である。2%より少ないと、熱膨張係数が小さくなりすぎ、一方、13%より多いと、歪点が低くなりすぎる。

【0029】 TiO_2 は、ガラスの紫外線による着色を防止する成分であり、その含有量は0～5%である。プラズマディスプレイの場合、放電時に紫外線が発生するが、ガラス基板が紫外線によって着色すると、長期間に亘って使用している間に徐々に表示画面が見づらくなるため、 TiO_2 を添加することが望ましい。しかしながら TiO_2 が5%より多いと、ガラスが失透しやすく、*

*成形が困難となる。

【0030】また本発明においては、上記の成分以外にも、熱膨張係数を調整するために Li_2O を、また消泡剤として Cl 、 SO_3 等の成分を、ガラス特性を損なわない範囲で含有させることもできる。

【0031】本発明のプラズマディスプレイ装置にあつては、前面ガラス基板ほどでもないが、背面ガラス基板にも発色が現れる可能性があるため、背面ガラス基板としても、フロート法で成形され、内表面が研磨されてなるガラス基板を使用することが望ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0033】表1は、本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板の組成と特性を示すものである。

【0034】

【表1】

(重量%)

試料No.		1	2	3
組成	組成	1	2	3
	SiO_2	68.3	58.6	55.8
	Al_2O_3	6.0	11.0	8.0
	MgO	1.0	1.0	2.5
	CaO	1.0	2.0	2.5
	SrO	9.0	4.0	6.5
	BaO	6.0	10.0	8.5
	ZrO_2	3.0	2.0	5.0
	Li_2O	—	0.2	0.5
	Na_2O	3.0	7.0	2.5
	K_2O	6.0	4.0	8.0
	TiO_2	1.5	2.0	0.2
	Cl	—	0.2	—
	SO_3	0.2	—	—
	歪点(℃)	585	582	571
	液相温度(℃)	980	1050	1040
	熱膨張係数($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$) [30~380℃]	83	88	89
	熱膨張率(0.1cm) [log#150℃]	12.8	11.4	13.2
	熱膨張による着色割合(%) [$\Delta T 400$]	4	3	6
研磨減量と発色の度合い	1 μm	○	○	○
	10 μm	◎	◎	◎
	100 μm	◎	◎	◎
	1000 μm	◎	◎	◎
	0.1 μm	△	△	△
	0 (研磨)	×	×	×

【0035】表1のガラス基板は、表中のガラス組成となるように原料を調合した後、フロート法で3mm厚の板状に成形し、得られた板ガラスを縦50mm、横50

mmの大きさに切断加工することによって作製した。

【0036】これらのガラス基板は、歪点が571℃以上であるため熱収縮が少なく、液相温度が1050℃以

下であるため失透し難く、熱膨張係数が $8.3 \sim 8.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であるため絶縁ペーストやシーリングフリットのそれと整合し、プラズマディスプレイ用ガラス基板として適していた。またこの種のガラス基板の体積抵抗率が低いと、ガラス中のアルカリ成分が薄膜電極と反応し、電極材料の電気抵抗値が変化しやすくなるため好ましくないが、これらのガラス基板は、体積抵抗率が 10^{11} 以上と高く、しかも紫外線による着色度合いも少なかった。

【0037】尚、表中の歪点は、ASTM C336-71の方法に基づいて測定し、液相温度は、白金ボートに $297 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒径を有するガラス粉末を入れ、温度勾配炉に48時間保持した後の失透観察によって求めたものである。

【0038】また熱膨張係数は、ディラトメーターによって $30 \sim 380^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数を測定したものであり、体積抵抗率は、ASTM C657-78に基づいて 150°C における値を測定したものである。

【0039】さらに紫外線による着色の度合いは、ガラス基板を400Wの水銀ランプで48時間照射し、照射前後の波長400nmにおける紫外線透過率を測定し、その透過率の差を示したものである。この値が大きいほど、紫外線によって着色しやすいということになる。

【0040】次に表1の各ガラス基板について、それらの片面のみを表の研磨減量となるように研磨した。

【0041】その後、ガラス基板の研磨面上にスクリーン印刷で銀ペーストを印刷し、 600°C で、1時間熱処理することによって電極膜を形成した。

【0042】各ガラス基板の表面を、研磨によって平均厚みで $10 \mu\text{m}$ 以上加工除去した試料には、いずれも発色は認められなかったが、 $1 \mu\text{m}$ 加工除去した試料は、いずれも極僅かに発色した。また $0.1 \mu\text{m}$ 加工除去した試料には、いずれも明らかに発色が認められ、未研磨の試料は、いずれも強く発色した。

*

*【0043】これらのデータから、これらのガラス基板の表面に形成された還元性の異質層の厚みは、平均厚さで $1 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 未満であることが推定される。

【0044】また表の試料No. 2のガラス基板の片面を $10 \mu\text{m}$ 研磨した試料を2枚準備し、これらのガラス基板上に銀ペーストや絶縁ペーストを塗布・焼成することによって、銀電極、誘電体層、隔壁、蛍光体等を形成した。次いでこれらのガラス基板を低融点封着ガラスでシールし、内部にキセノンと主放電ガスのネオンとの混合ガスを封入し気密封止することによってプラズマディスプレイ装置を作製した。

【0045】こうして作製されたプラズマディスプレイ装置を作動させたところ、透明性と色バランスに優れた画像が得られた。

【0046】尚、上記の研磨は、研磨剤として酸化セリウムを使用し、オスカー式研磨機を用いて行った。また発色度合いは、各試料の発色部の反射率曲線($700 \sim 400 \text{nm}$)から、C光源を用いた発色度合いを色度座標に表し、試料No. 1の片面を $1000 \mu\text{m}$ 研磨した試料を発色無しとした場合に、これと各比較試料の座標差が 0.1 未満で発色が認められないものを◎、また座標差が $0.1 \sim 0.2$ で極僅かに発色したものを○で示した。さらに座標差が $0.2 \sim 0.5$ で明らかに発色したものを△、座標差が 0.5 より大きく、強く発色したものを×で示した。

【0047】

【発明の効果】以上のように本発明のフラットパネルディスプレイ用ガラス基板は、フロート法で成形され、表面に銀電極が形成されても、電極形成面に還元性の異質層が存在しないため、銀成分に起因する発色が生じることはない。

【0048】またこのガラス基板を前面ガラス基板として用いた本発明のプラズマディスプレイ装置は、透明性と色バランスに優れた画像を有している。

30